

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

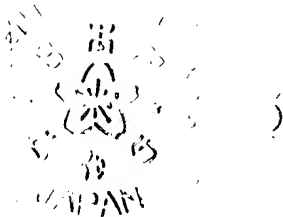
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月11日
Date of Application:

Keisuke KII, et al. Q78133
PARTIALLY CROSSLINKED.....
Mark Boland 202-293-7060
November 3, 2003
3 of 3

出願番号 特願2003-207042
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-207042]

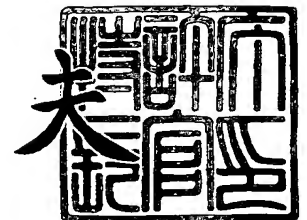
出願人 日東電工株式会社
Applicant(s):



2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3080661

【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-11075

【提出日】 平成15年 8月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 5/00
H01M 2/14
H01M 10/12

【発明の名称】 電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムとその利用

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

【氏名】 喜井 敬介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

【氏名】 薩摩 道夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

【氏名】 植谷 慶裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社
内

【氏名】 山口 睦子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 岸井 豊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 村田 修平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 市川 智昭

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-330003

【出願日】 平成14年11月13日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 73237

【出願日】 平成15年 3月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムとその利用

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに多官能化合物を反応させ、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする、電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 2】

部分架橋接着剤が活性水素をもつ官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネート化合物を反応させ、一部、架橋させてなるものである請求項 1 に記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 3】

部分架橋接着剤が活性水素をもつ官能基を有する反応性ポリマーに多官能エポキシ化合物を反応させ、一部、架橋させてなるものである請求項 1 に記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 4】

活性水素をもつ官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基又はアミノ基である請求項 2 又は 3 に記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 5】

部分架橋接着剤が 5 ～ 99 % の範囲のゲル分率を有する請求項 1 に記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 6】

部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持率 5 ～ 95 % の範囲で担持させてなる請求項 1 に記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 7】

反応性ポリマーが -30℃ から 100℃ の間のガラス転移温度を有するもので

ある請求項 1 から 4 のいずれかに記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに電極を積層し、圧着してなる電極／多孔質フィルム積層体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の電極／多孔質フィルム積層体中の部分架橋接着剤を反応性ポリマー中の未反応の官能基と多官能化合物との反応によって更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着してなる電極／多孔質フィルム接合体。

【請求項 10】

多孔質フィルムが 150℃で 1 時間加熱した後の面積熱収縮率が 20%以下である請求項 9 に記載の電極／多孔質フィルム接合体。

【請求項 11】

分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに上記多官能化合物を反応させ、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させ、このようにして得られた部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに電極を積層し、圧着して、電極／多孔質フィルム積層体とし、この電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、上記多官能化合物を含む電解液を上記電池容器内に注入し、加熱して、多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤をその反応性ポリマー中の未反応の前記官能基を上記多官能化合物と反応させ、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着して、電極／多孔質フィルム接合体を形成すると共に、この電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムをセパレータとして有する電池を得ることを特徴とする電池の製造方法。

【請求項 12】

分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに上記多官能化合物を反応させて得られる接着剤にて多孔質フィルムに電極が接着された電極／多孔質フィルム接合体を電極／セパレータ接合体として有する電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の製造に有用であると共に、そのように製造した電池の使用時の安全に寄与することができる部分架橋接着剤担持多孔質フィルムと、これを利用する電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池の製造方法として、正極と負極との間にこれら電極間の短絡を防止するためのセパレータを挟んで積層し、又は正（負）極、セパレータ、負（正）極及びセパレータをこの順序に積層し、捲回して、電極／セパレータ積層体とし、この電極／セパレータ積層体を電池容器内に仕込んだ後、この電池容器内に電解液を注入して、封口する方法が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【0003】

しかし、このような電池の製造方法においては、電極／セパレータ積層体の保管時や搬送時に電極とセパレータが相互にずり移動を起こしやすく、その結果、電池製造の生産性が低く、また、不良品が発生しやすい等の問題があった。また、このようにして得られた電池によれば、その使用時に電極が膨張又は収縮して、電極とセパレータとの間の密着性が悪くなって、電池特性が低下したり、また、内部短絡を生じて、電池が発熱昇温し、場合によっては、破壊するおそれさえあった。

【0004】

他方、特に、積層型の電池の製造においては、多くの場合、ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液を接着剤として用いて、電極とセパレータとを接着した後、減圧下に上記樹脂溶液に用いた溶剤を除去する方法が採用されている。しかし、このような方法によれば、工程が煩雑であるうえに、得られる製品の品質が安定し難く、更に、電極とセパレータとの接着が十分ではないという問題もあった（例えば、特許文献3参照）。

【0005】

また、電池用セパレータのための多孔質フィルムは、従来、種々の製造方法が知られている。一つの方法として、例えば、ポリオレフィン樹脂からなるシートを製造し、これを高倍率延伸する方法が知られている（例えば、特許文献4参照）。しかし、このように高倍率延伸して得られる多孔質膜からなる電池用セパレータは、電池が内部短絡等によって異常昇温した場合のような高温環境下においては、著しく収縮し、場合によっては、電極間の隔壁として機能しなくなるという問題がある。

【0006】

そこで、電池の安全性を向上させるために、このような高温環境下での電池用セパレータの熱収縮率の低減が重要な課題とされている。この点に関して、高温環境下での電池用セパレータの熱収縮を抑制するために、例えば、超高分子量ポリエチレンと可塑剤を熔融混練し、ダイスからシート状に押し出した後、可塑剤を抽出、除去して、電池用セパレータに用いる多孔質膜を製造する方法も知られている（特許文献5参照）。しかし、この方法によれば、上記の方法と反対に、得られる多孔質膜は、延伸を経ていないので、強度において十分でない問題がある。

【0007】

【特許文献1】特開平09-161814号公報

【特許文献2】特開平11-329439号公報

【特許文献3】特開平10-172606号公報

【特許文献4】特開平09-012756号公報

【特許文献5】特開平05-310989号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の電池の製造における上述したような問題を解決するためになされたものであって、電池の製造に際しては、電極とセパレータとが仮接着された電極／セパレータ積層体として、電極とセパレータの相互のずり移動なく、電池を効率よく製造することができ、しかも、電池の製造後は、それ自体、高温下でも熱収縮率の小さいセパレータとして機能する、電池用セパレータのための部

分架橋接着剤担持多孔質フィルムを提供することを目的とする。更に、本発明は、そのような部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを用いて電池を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに多官能化合物を反応させ、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする、電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムが提供される。

【0010】

また、本発明によれば、上記部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに電極を積層し、圧着してなる電極／多孔質フィルム積層体が提供される。

【0011】

更に、本発明によれば、上記電極／多孔質フィルム積層体中の部分架橋接着剤を反応性ポリマー中の未反応の官能基によって更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着してなる電極／多孔質フィルム接合体が提供される。

【0012】

更に、本発明によれば、上記電極／多孔質フィルム積層体とし、この電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、上記多官能化合物を含む電解液を上記電池容器内に注入し、加熱して、多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤をその反応性ポリマー中の未反応の前記官能基を上記多官能化合物と反応させ、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着して、電極／多孔質フィルム接合体を形成すると共に、この電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムをセパレータとして有する電池を得ることを特徴とする電池の製造方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明において、反応性ポリマーとは、分子内に官能基を有し、この官能基に

対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得るポリマーをいう。架橋性接着剤とは、このような反応性ポリマーに多官能化合物を混合してなる組成物をいう。更に、部分架橋接着剤は、このような架橋性接着剤において、反応性ポリマーを多官能化合物と反応させて、反応性ポリマーを一部、架橋させたものをいう。

【0014】

また、本発明において、電極／多孔質フィルム積層体とは、このような部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムに電極を圧着し、仮接着し、貼り合わせたものをいう。電極／多孔質フィルム接合体とは、このような多孔質フィルム積層体において、部分架橋接着剤を更に多官能化合物によって反応させ、架橋させることによって、電極を多孔質フィルムに接合したものをいう。

【0015】

本発明において、基材多孔膜フィルムは、電池の製造後にはセパレータとして機能するものであるので、膜厚 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲のものがよい。膜厚が $3 \mu\text{m}$ よりも薄いときは、強度が不十分であって、電池においてセパレータとして用いた場合に内部短絡を起こすおそれがあり、他方、 $100 \mu\text{m}$ を越えるときは、電極間距離が大きすぎて、電池の内部抵抗が過大となる。特に、好ましくは、基材多孔膜フィルムは、膜厚 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲のものがよい。また、基材多孔質フィルムは、平均孔径 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔を有するものがよい。

【0016】

本発明によれば、基材多孔質フィルムは、上述したような特性を有すれば、特に、限定されるものではないが、耐溶剤性や耐酸化還元性を考慮すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムが好適である。しかし、なかでも、加熱されたとき、樹脂が溶融して、細孔が閉塞する性質を有し、従って、電池に所謂シャットダウン機能を有せしめることができることから、基材多孔質フィルムとしては、ポリエチレンが特に好適である。ここに、ポリエチレンには、エチレンのホモポリマーのみならず、プロピレン、ブテン、ヘキセン等の α -オレフィンとエチレンとのコポリマーを含むものとする。しかし、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔

質膜と上記ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとの積層フィルムも、耐熱性にすぐれるところから、基材多孔質フィルムとして、好適に用いられる。

【0017】

本発明による電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムは、分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに上記多官能化合物を反応させ、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。このような部分架橋接着剤は、後述するように、所定の範囲のゲル分率を有することが望ましい。

【0018】

本発明において、反応性ポリマーは、分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得るものであれば、特に限定されるものではないが、上記多官能化合物としては、例えば、多官能イソシアネート化合物や多官能エポキシ化合物を好ましい具体例として挙げることができ、従って、反応性ポリマーの有する上記官能基は、イソシアネート基やエポキシ基と反応し得る活性水素をもつ官能基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基又はアミノ基が好ましい。

【0019】

反応性ポリマーがこのように官能基としてヒドロキシル基、カルボキシル基又はアミノ基を有するときは、このような反応性ポリマーに多官能イソシアネート化合物や多官能エポキシ化合物の所定量を所定の条件下に反応させることによって、反応性ポリマーの架橋反応を制御して、その一部を架橋させることができ、本発明によれば、このように、一部、架橋させた反応性ポリマーを部分架橋接着剤として多孔質フィルムに担持させ、かくして、本発明による部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを得る。

【0020】

本発明によれば、上記反応性ポリマーは、通常、ガラス転移温度が -30°C から 100°C の範囲にあり、好ましくは、 0°C から 80°C の範囲にある。即ち、本発明による部分架橋接着剤担持多孔質フィルムは、上記ガラス転移温度を有する

反応性ポリマーを一部、架橋させて部分架橋接着剤とし、これを担持させてなるものである。本発明によれば、このような部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを用いるとき、必要に応じて、部分架橋接着剤を適当な温度に加熱した後、電極を多孔質フィルムに圧着することによって、電極を容易に仮接着することができる。

【0021】

更に、本発明によれば、特に、ガラス転移温度が常温以上である反応性ポリマーから得られる部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムは、常温においては、そのような部分架橋接着剤が粘着性をもたないので、部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを重ねたり、捲回したりする際にも、ブロッキングを起こさない。また、例えば、部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムを捲回機に案内し、ここで電極に積層して積層体を得る際にも、上記多孔質フィルムがロールガイドに粘着して、ロールガイドに取られるようなことがない。

【0022】

このほか、ガラス転移温度が常温以上である反応性ポリマーから得られる部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムは、この多孔質フィルムと電極を積層して捲回して捲回物、即ち、セパレータ／電極積層体の捲回物を得る際にも、所謂ピン抜き性にすぐれるので有利である。部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムと電極とを積層、捲回して、捲回物を得るには、通常、上記多孔質フィルムと電極を積層し、それらの端部を二股の金属製ピンに挟み込んだ後、ピンを回転させて、上記多孔質フィルムと電極の積層体からなる捲回物をピンの回りに形成する。上記多孔質フィルムと電極を所要の長さにわたって捲回すれば、得られた捲回物の終端を裁断した後、捲回物の周囲に多孔質フィルムを巻き付け、固定し、更に、この捲回物から前記ピンを引抜き、かくして、セパレータ／電極積層体の捲回物を得る。ガラス転移温度が常温以上である反応性ポリマーから得られる部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムは、常温においては、粘着性をもたないので、得られた捲回物から容易に前記ピンを引抜くことができる。即ち、ピン抜き性にすぐれる。

【0023】

本発明によれば、上述したような部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに電極を積層し、前述したように、必要に応じて、加熱下に圧着することによって、多孔質フィルムに電極を仮接着し、貼り合わせて、電極／多孔質フィルム積層体を得ることができる。例えば、多孔質フィルムとして、ポリエチレン樹脂のようなポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムを用いる場合には、多孔質フィルムに変形や変質を生じさせない温度、例えば、50～100℃の範囲の温度に部分架橋接着剤を加熱しながら、電極を圧着し、電極を仮接着して、多孔質フィルムに貼り合わせれば、電極／多孔質フィルム積層体を得ることができる。

【0024】

このような電極／多孔質フィルム積層体は、電池の製造に際して電解液と接触させても、部分架橋接着剤（一部、架橋させた反応性ポリマー）の電解液への溶出を防止し、又は低減して、部分架橋接着剤（一部、架橋させた反応性ポリマー）を多孔質フィルムと電極との接着に有効に用いることができ、かくして、電極をより強固に多孔質フィルムに接着することができる。

【0025】

本発明において、反応性ポリマーは、例えば、前述したような官能基を有する共重合性モノマーとそのような官能基をもたないその他の共重合性モノマーとを溶液重合や塊状重合やエマルジョン重合等の通常のラジカル共重合によって得ることができる。ここに、官能基を有する共重合性モノマーは、通常、全モノマーの0.1～20重量%、好ましくは、0.1～10重量%の範囲で用いられる。

【0026】

官能基としてカルボキシル基を有する共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等を挙げることができ、官能基としてヒドロキシル基を有する共重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等のようなヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを挙げることができる。更に、官能基としてアミノ基を有する共重合性モノマーとしては、例えば、ジアミンと（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの1：1反応生成物等を挙げることができる。これらのなかでは、

(メタ) アクリル酸やヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートのようなアクリル系のモノマーが好ましく用いられる。

【0027】

他方、官能基をもたない共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル等の(メタ) アクリルモノマーのほか、種々のビニルモノマー、例えば、スチレン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等を挙げることができる。

【0028】

上記(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、エチル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート等のように、アルキル基における炭素原子数が1~12のアルキルエステルが好ましく用いられる。

【0029】

上記のほか、例えば、(メタ) アクリル酸のイソボニルエステル、ジシクロペンテニルエステル、テトラヒドロフルフリルエステル等や、また、分子中にベンジル基やシクロヘキシル基のような環状炭化水素基やマレイミド基を有する(メタ) アクリル酸エステル、イミド基のような高極性基を有するイミド(メタ) アクリレート等、そのホモポリマーのガラス転移温度が常温(23℃)以上である(メタ) アクリル酸エステルは、得られる反応性ポリマーのガラス転移温度を高める必要があるときに好適に用いられる。

【0030】

また、上記(メタ) アクリルアミドとしては、例えば、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジ-n-プロピル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジイソプロピル(メタ) アクリルアミド、N-(メタ) アクリロイルモルホリン、N-(メタ) アクリロイルピロリドン、N-(メタ) アクリロイルピペリジン、N-(メタ) アクリロイルピロリジン等を挙げることができる。

【0031】

特に、本発明においては、反応性ポリマーの好ましい一例として、上述した官能基を有するアクリル系モノマー成分と共に、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドのようなアクリル系モノマー成分からなる反応性ポリマーを挙げることができる。例えば、(メタ)アクリロニトリル成分を80重量%まで、好ましくは、5～70重量%の範囲にて有する反応性ポリマーは、耐熱性と耐溶剤性にすぐれるので、本発明において用いる好ましい反応性ポリマーの一例である。官能基を有するモノマー成分0.1～20重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分10～95重量%及び(メタ)アクリロニトリル4.9～60重量%からなる反応性ポリマーは、そのような好ましい反応性ポリマーの一例である。

【0032】

しかし、本発明において、反応性ポリマーは、上記に限られるものではなく、反応性ポリマーの有する官能基、例えば、前述したイソシアネート基やエポキシ基と反応し得る官能基、例えば、活性水素を有するポリマーであればよく、例えば、イソシアネート基やエポキシ基と反応し得る官能基を有するポリオレフィン系ポリマー、ゴム系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー等も用いることができる。更に、本発明によれば、分子中にヒドロキシル基を有するアクリル変性フッ素樹脂(例えば、セントラル硝子(株)製セフラルコートFG730B、ワニスとして入手することができる。)も、反応性ポリマーとして好適に用いることができる。

【0033】

上述したような反応性ポリマーは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルのような溶剤中で所要のモノマーを共重合させることによって、ポリマー溶液として得ることができる。他方、エマルジョン重合法によれば、反応性ポリマーの水分散液を得ることができるので、これよりポリマーを分離、乾燥させた後、上述したような溶剤に溶解させてポリマー溶液として用いる。尚、エマルジョン法によるときは、前述したモノマーに加えて、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートのような多官能性架橋性モノマーを1重量%以下の割合で用いてもよい。

【0034】

多官能イソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の芳香族、芳香脂肪族、脂環族、脂肪族のジイソシアネートのほか、トリメチロールプロパンのようなポリオールにこれらのジイソシアネートを付加させてなる所謂イソシアネートアダクト体も好ましく用いられる。

【0035】

また、多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0036】

本発明によれば、前述した反応性ポリマーの溶液に上記多官能化合物を所定量、即ち、反応性ポリマーを一部、架橋させるに足りる量を配合して、架橋性接着剤とし、これを基材多孔質フィルムに担持させた後、上記反応性ポリマーを上記多官能化合物と所定の条件下に反応させ、反応性ポリマーを一部、架橋させて、これを部分架橋接着剤として、基材多孔質フィルムに担持させることによって、本発明による電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを得る。このような部分架橋接着剤を調製するために、本発明によれば、反応性ポリマー100重量部に対して、通常、上述したような多官能化合物0.1～10重量部を反応させ、一部、架橋させて、これを部分架橋接着剤として基材多孔質フィルムに担持させて、部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを得る。

【0037】

このようにして、部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させるに際して、反応性ポリマーと多官能化合物の混合物からなる溶液を多孔質フィルムに塗布し、乾燥させた後、加熱して、多孔質フィルム上で反応性ポリマーを一部、架橋させて、かくして、部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてもよく、また、反応性ポリマーと多官能化合物の混合物からなる溶液を延伸ポリプロピレンフィルムや離型処理を施した紙等の剥離性シート上に塗布し、乾燥させた後、

これを基材多孔質フィルムに転写し、加熱して、多孔質フィルム上で反応性ポリマーを一部、架橋させて、部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてもよい。

【0038】

また、別の方法として、予め、反応性ポリマーの溶液に反応性ポリマーを加え、加熱して、反応性ポリマーを一部、架橋させて、部分架橋接着剤の溶液とし、これを基材多孔質フィルムに塗布し、乾燥させて、部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてもよい。

【0039】

本発明によれば、上記部分架橋接着剤は、5～99%の範囲のゲル分率を有し、好ましくは、10～95%の範囲、より好ましくは、15～85%の範囲、最も好ましくは、20～80%の範囲のゲル分率を有する。

【0040】

ここに、本発明において、ゲル分率とは、多孔質フィルムに反応性ポリマーA重量部と多官能化合物B重量部とからなる架橋性接着剤(A+B)重量部を担持させ、反応させて、反応性ポリマーを一部、架橋させた後、この多孔質フィルムをトルエンに温度23℃で7日間浸漬し、次いで、乾燥させた後、多孔質フィルム上に残存する架橋性接着剤をC重量部とすれば、 $(C / (A + B)) \times 100$ (%)として定義される値である。

【0041】

5～99%の範囲のゲル分率を有する部分架橋接着剤を得るには、限定されるものではないが、前述したように、通常、反応性ポリマー100重量部に対して、多官能化合物を0.1～10重量部の範囲で配合し、加熱し、反応性ポリマーと多官能化合物とを所定の条件下に反応させ、硬化させて、得られる部分架橋反応性ポリマー（即ち、部分架橋接着剤）が特性的に安定化するまで、架橋反応を行わせることによって得ることができる。加熱硬化温度やそのための時間は、用いる反応性ポリマーや多官能化合物やその種類等にもよるが、実験によってこれら反応条件を定めることができる。例えば、50℃の温度で7日間、加熱、反応させれば、通常、反応性ポリマーの多官能化合物による架橋反応を完結させて、

得られる部分架橋反応性ポリマー（部分架橋接着剤）が特性的に安定化する。

【0042】

このように、本発明に従って、反応性ポリマーに多官能化合物を反応させて、その一部を反応、架橋させることによって得られる反応生成物、即ち、部分架橋接着剤は、これを多孔質フィルムに担持させ、このような部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに、好ましくは、加熱下に、電極を圧着すれば、電極を多孔質フィルムに容易に仮接着して貼り合わせることができ、かくして、電極／多孔質フィルム積層体を得ることができる。

【0043】

しかも、この電極／多孔質フィルム積層体は、これを電池容器内に仕込んだ後、この電池容器に多官能化合物を溶解させた電解液を注入したとき、電極／多孔質フィルムの仮接着を維持したまま、部分架橋接着剤中の反応性ポリマーがその未反応の官能基によって電解液中の多官能化合物によって更に架橋されて、電極が多孔質フィルムに密着性よく強固に接着された電極／セパレータ接合体を得ることができる。しかも、本発明によれば、反応性ポリマーは、5～99%のゲル分率を有するように、部分架橋されており、その電解液中への溶出が防止され、又は低減されて、電極と多孔質フィルムとの接着に有効に用いられるので、電極と多孔質フィルムとが安定して、しかも、より強固に接着される。

【0044】

更に、部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムにおいては、部分架橋接着剤は、それ以上は、反応性ポリマーが反応、架橋しないので、安定であって、長期間にわたって保存しても、変質することがない。

【0045】

本発明において、反応性ポリマーと多官能化合物とからなる架橋性接着剤を基材多孔質フィルムに担持させるには、例えば、上記架橋性接着剤を基材多孔質フィルムに直接、塗布し、乾燥させてもよく、また、剥離性シートに塗布し、乾燥させた後、基材多孔質フィルムに転写してもよい。また、架橋性接着剤の基材多孔質フィルムへの塗工性を向上させるために、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような有機溶剤や、重質炭酸カルシウムやケイ砂の微粉末のよう

な無機質微粉末を流動性改質剤や充填剤として、50重量%以下の割合で架橋性接着剤に配合してもよい。

【0046】

更に、本発明によれば、基材多孔質フィルムに反応性ポリマーと多官能化合物とからなる架橋性接着剤を塗布する際に、部分的に、即ち、例えば、筋状、斑点状、格子目状、縞状、亀甲模様状等に部分的に塗布するのが好ましく、特に、接着剤を塗布する基材多孔質フィルムの表面の面積の5～95%の範囲で上記架橋性接着剤を塗布し、反応性ポリマーを一部、架橋させることによって、電極と多孔質フィルム（従って、セパレータ）との間に強固な接着を得ると共に、そのような電極／セパレータ接合体を用いることによって、すぐれた特性を有する電池を得ることができる。

【0047】

以下、本発明において、多孔質フィルムがその表面に部分架橋接着剤を担持している割合を部分架橋接着剤の担持率という。例えば、多孔質フィルムがその一表面の全面に部分架橋接着剤を担持しているとき、その一表面における担持率は100%であり、例えば、多孔質フィルムがその表裏両面に筋状や点状に部分架橋接着剤を有し、部分架橋接着剤を担持している割合が各表面においてその面積の50%であるとき、担持率は表裏両面においてそれぞれ50%である。

【0048】

このようにして、本発明によれば、基材多孔質フィルムの表面に担持率5～95%の範囲で部分架橋接着剤を担持させるのが好ましく、担持率10～90%の範囲の一層好ましく、担持率20～80%が最も好ましい。

【0049】

このように、基材多孔質フィルムに部分的に部分架橋接着剤の層を設けることによって、多孔質フィルムのイオン透過性を確保しつつ、他方において、部分架橋接着剤の層の厚みを0.5 μm 以上に大きくして、最終的に得られる電池において、電極と多孔質フィルム（セパレータ）との間に強固な接着を得ることができる。

【0050】

本発明によれば、上述したように、部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させて、電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムとし、これに電極を沿わせ、圧着し、貼り合わせて、電極／多孔質フィルム積層体を得る。

【0051】

本発明において、負極と正極は、電池によって相違するが、一般に、導電性基材に活物質と、必要に応じて、導電剤とを樹脂バインダーを用いて、担持させるシート状のものが用いられる。

【0052】

本発明によれば、このような電極／多孔質フィルム積層体を用いることによって、電極と多孔質フィルムの相互のずり移動がなく、しかも、電池を効率よく製造することができ、電池の製造後は、上記多孔質フィルムは、それ自体、セパレータとして機能する、電池を得ることができる。

【0053】

本発明によれば、基材多孔質フィルムの表裏両面に部分架橋接着剤を担持させ、その表裏両面に電極、即ち、負極と正極をそれぞれ圧着し、仮接着し、貼り合わせて、電極／多孔質フィルム積層体としてもよく、また、基材多孔質フィルムの一方向の表面にのみ、部分架橋接着剤を担持させて、その一方向の表面にのみ、電極、即ち、負極又は正極のいずれかを圧着し、仮接着して、電極／多孔質フィルム積層体としてもよい。勿論、正（負）極／多孔質フィルム／負（正）極／多孔質フィルムの構成を有する積層体とすることもできる。

【0054】

本発明による上記電極／多孔質フィルム積層体は、電池の製造に好適に用いることができる。即ち、上記電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、多官能化合物を溶解させた電解液を電池容器内に注入して、上記電極／多孔質フィルム積層体の部分架橋接着剤中の反応性ポリマーの未反応の官能基と反応させ、これを更に架橋させることによって、電極を多孔質フィルムに接着、一体化すれば、上記多孔質フィルムがセパレータとして機能すると共に、このセパレータに電極が強固に接着されてなる電極／セパレータ接合体を有する電池を得る

ことができる。

【0055】

電解液中の多官能化合物の割合は、多孔質フィルムに担持させた反応性ポリマー100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の範囲である。多官能化合物の割合が多孔質フィルムに担持させた反応性ポリマー100重量部に対して、0.1重量部よりも少ないときは、反応性ポリマーの多官能化合物による架橋が不十分であって、得られる電極／セパレータ接合体において、電極とセパレータとの間に強固な接着を得ることができない。しかし、多官能化合物の割合が反応性ポリマー100重量部に対して20重量部よりも多いときは、架橋後の接着剤が硬すぎて、セパレータと電極間の密着性を阻害することがある。

【0056】

本発明によれば、このように、反応性ポリマーを予め、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を多孔質フィルムに担持させ、この表面に電極を沿わせ、多孔質フィルムの変形等が生じないような温度に加熱しつつ、加圧し、好ましくは、電極中に部分架橋接着剤を一部、圧入して、いわば、電極を基材多孔質フィルムに仮接着して、電極／多孔質フィルム積層体とし、その後、この積層体を電池容器に仕込んだ後、多官能化合物を溶解させた電解液をこの電池容器中に注入し、上記部分架橋接着剤中の反応性ポリマーの未反応の官能基と反応させ、部分架橋接着剤を更に架橋させて、電極／多孔質フィルム接合体を得る。即ち、電極を多孔質フィルムにいわば本接着させる。従って、このような電極／多孔質フィルム接合体においては、多孔質フィルムと電極が強固に接着される。

【0057】

このようにして得られる電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムは、電池に組み込まれた後は、セパレータとして機能する。ここに、本発明によるこのような電極／多孔質フィルム接合体においては、多孔質フィルム（即ち、セパレータ）は、高温下においても面積熱収縮率が小さく、通常、20%以下であり、好ましくは、15%以下である。

【0058】

前述した電極／多孔質フィルム積層体と同様に、本発明において、電極／セパ

レータ接合体は、負極／セパレータ／正極接合体のみならず、負極又は正極のいずれか一方の電極／セパレータ接合体や、また、正（負）極／セパレータ／負（正）極／セパレータなる構成をも含むものとする。

【0059】

電解液は、電解質塩を溶剤に溶解してなる溶液である。電解質塩としては、例えば、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、第三級又は第四級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、六フッ化リン酸、過塩素酸等の無機酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用いることができる。しかし、これらのなかでは、特に、アルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用いられる。

【0060】

電解液のための溶剤としては、上記電解質塩を溶解するものであれば、どのようなものも用いることができるが、非水系の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類が用いられる。これらの溶剤は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0061】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0062】

参考例 1

（反応性ポリマーの調製）

N, N-ジメチルアクリルアミド 45 重量部、ブチルアクリレート 38 重量部、アクリロニトリル 15 重量部及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 2 重量部

をアゾビスイソブチロニトリル 0.2 重量部と共に酢酸エチル 150 重量部に溶解させてなるモノマー混合物溶液を攪拌機と窒素導入管とコンデンサを備えた四つ口フラスコに仕込み、攪拌下にフラスコ内を窒素置換した。次いで、温水浴中、攪拌しながら、60℃で24時間重合を行い、更に、75℃に昇温して、この温度で4時間重合を行った後、酢酸エチルを加えて、濃度25重量%のアクリルポリマー接着剤溶液を得た。この反応性ポリマーのガラス転移温度は48℃であった。

【0063】

反応性ポリマーのガラス転移温度は、次のようにして測定した（以下、同じ）。即ち、反応性ポリマーの溶液を剥離紙上にキャストし、乾燥させた後、厚さ0.2～0.5mm、幅5mmのシートを得、このシートをチャック間距離10mmとし、セイコー電子工業（株）製DSM120を用いて、曲げモード10Hzで貯蔵弾性率（E'）と損失弾性率（E''）を測定し、 $\tan \delta$ （E''/E'）のピーク温度をガラス転移温度とした。

【0064】

参考例2

（反応性ポリマーの調製）

参考例1において、N-アクリロイルモルホリン35重量部、ブチルアクリレート48重量部、アクリロニトリル15重量部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2重量部をアゾビスイソブチロニトリル0.2重量部と共に酢酸エチル150重量部に溶解させてなるモノマー混合物溶液を用いた以外は、参考例1と同様にして、反応性ポリマーの濃度25重量%の溶液を得た。この反応性ポリマーのガラス転移温度は42℃であった。

【0065】

（反応性ポリマーの調製）

ブチルアクリレート41重量部、メチルメタクリレート41重量部、アクリロニトリル15重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2重量部、ラウリルメルカプタン0.1重量部及びノニオン界面活性剤3重量部を用いて、常法に従ってエマルジョン重合を行った。得られた反応性ポリマーの水分散液に10%塩酸

を加えて、反応性ポリマーを沈殿させ、これを取り出して、十分に水洗した後、減圧乾燥した。このようにして得られた反応性ポリマーを酢酸エチルに溶解させて、25重量%濃度の反応性ポリマーの溶液を得た。この反応性ポリマーのガラス転移温度は34℃であった。

【0066】

参考例 4

(反応性ポリマーの調製)

ブチルアクリレート 41 重量部、メチルメタクリレート 41 重量部、アクリロニトリル 15 重量部、メタクリル酸 3 重量部、ラウリルメルカプタン 0.1 重量部及びアニオン界面活性剤 3 重量部を用いて、常法に従って水中でエマルジョン重合を行った。得られた反応性ポリマーの水分散液に 10%塩酸を加えて、反応性ポリマーを沈殿させ、これを取り出して、十分に水洗した後、減圧乾燥した。このようにして得たポリマーを酢酸エチルに溶解させて、25重量%濃度の反応性ポリマーの溶液を得た。この反応性ポリマーのガラス転移温度は36℃であった。

【0067】

参考例 5

N, N-ジエチルアクリルアミド 65 重量部、ブチルアクリレート 32 重量部及び4-ヒドロキシブチルアクリレート 3 重量部をアゾビスイソブチロニトリル 0.2 重量部と共に酢酸エチル 150 g に溶解させてなるモノマー混合物溶液を用いて、参考例 1 と同様にして、濃度 25 重量%の反応性ポリマーの溶液を得た。この反応性ポリマーのガラス転移点は36℃であった。

【0068】

参考例 6

(反応性ポリマーの調製)

アクリロニトリル 10 重量部、メタクリル酸 5 重量部、ブチルアクリレート 30 重量部、エチルアクリレート 60 重量部、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル 3 重量部、n-ドデシルメルカプタン 0.08 重量部、過硫酸カリウム 0.3 重量部及びイオン交換水 300 重量部を用いてエマルジョン重合を

行って、反応性ポリマーの水分散液を得た。この反応性ポリマーの水分散液に 10%塩酸を加えて、反応性ポリマーを沈殿させ、取り出して、十分に水洗した後、減圧乾燥させた。この反応性ポリマーの重量平均分子量は約 85 万であり、ガラス転移温度は -13°C であった。このようにして得られた反応性ポリマーをトルエン/メチルエチルケトン（重量比 75/25）混合溶剤に溶解させて、上記反応性ポリマーの 7%濃度の溶液を調製した。

【0069】

参考例 7

アクリロニトリル 40 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 2 重量部、メチルメタクリレート 10 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 50 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 重量部及びトルエン 300 重量部を用いて、常法に従って、溶液重合を行って、反応性ポリマーのトルエン溶液を得た。この反応性ポリマーの重量平均分子量は約 30 万であり、ガラス転移温度は 5°C であった。

【0070】

実施例 1

（部分架橋接着剤担持多孔質フィルムの調製）

ヘキサメチレンジイソシアネート 3 モル部をトリメチロールプロパン 1 モル部に付加させてなる 3 官能イソシアネート（以下、単に、3 官能イソシアネートという。）0.8 g を参考例 1 で得た反応性ポリマーの溶液 100 g に加えて、架橋性接着剤の溶液とした。この架橋性接着剤の溶液を溝付きバー（溝幅 0.1 mm、深さ 0.03 mm、溝間の間隔 0.2 mm）を用いて、延伸ポリプロピレンフィルムからなる剥離性フィルム上に筋状に塗布し、 50°C で 1 分間乾燥して、上記架橋性接着剤を筋状に部分塗布した剥離性フィルムを得た。

【0071】

次いで、直ちにこのフィルムの架橋性接着剤の塗布面をポリエチレン樹脂製多孔質フィルム（厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、空孔率 50%、平均孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 、以下、同じ。）の表裏面に貼り合わせて、上記架橋性接着剤をポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏面にそれぞれ担持率 60% にて筋状に転写した後、 50°C の恒温器

中に7日間投入して、架橋性接着剤中の反応性ポリマーを一部、架橋させ、かくして、ゲル分率56%の部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムを得た。

【0072】

(電極の調製)

平均粒径 $15\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)と黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比85:10:5で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに加えて、固形分濃度15重量%のスラリーを調製した。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の表面に厚み $200\mu\text{m}$ に塗布した後、 80°C で1時間乾燥させた。その後、このアルミニウム箔の裏面にも、同様に、上記スラリーを厚み $200\mu\text{m}$ に塗布し、 120°C で2時間乾燥させた後、ロールプレスを通して、厚み $200\mu\text{m}$ の正極シートを調製した。

【0073】

黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比95:5で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに加えて、固形分濃度15重量%のスラリーを調製した。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の表面に厚み $200\mu\text{m}$ に塗布した後、 80°C で1時間乾燥させた。その後、この銅箔の裏面にも、同様に、上記スラリーを厚み $200\mu\text{m}$ に塗布し、 120°C で2時間乾燥させた後、ロールプレスを通して、厚み $200\mu\text{m}$ の負極シートを調製した。

【0074】

(負極/セパレータ/正極積層体の調製)

上記部分架橋接着剤担持ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表面に上記正極シートを沿わせると共に、裏面に上記負極シートを沿わせた後、温度 80°C 、圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ で5分間加熱、加圧し、正負の電極シートを上記部分架橋接着剤を担持させたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムに圧着し、仮接着して、負極/多孔質フィルム/正極積層体を得た。

【0075】

(電池の組立て)

アルゴン置換したグローブボックス中、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒(容量比1/2)に1.2モル/L濃度となるように電解

質塩六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させて、電解液を調製した。
更に、3官能イソシアネート2重量部を上記電解液100重量部に溶解させた。

【0076】

上記負極／多孔質フィルム／正極積層体を正負電極板を兼ねる2016サイズのコイン型電池用缶に仕込み、上記3官能イソシアネートを溶解させた電解液をこのコイン型電池の缶内に注入した後、電池用缶を封口して、仕掛品を製作した。この後、この仕掛品を温度50℃の恒温器中に7日間投入して、上記負極／多孔質フィルム／正極積層体の多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤中の反応性ポリマーを上記3官能イソシアネートと架橋反応させ、正負の電極を多孔質フィルム、即ち、セパレータに接着させ、かくして、負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。

【0077】

(電池の放電負荷特性の評価)

上記電池について、0.2CmAのレートにて5回充放電を行った後、0.2CmAのレートで充電し、更にその後、2.0CmAのレートで放電を行って、2.0CmAのレートでの放電容量／0.2CmAのレートでの放電容量の比にて評価した放電負荷特性は93%であった。

【0078】

(電池の膨れ性の評価)

また、上記充放電試験の後、電池の膨れ性を評価した。ここに、電池の膨れ性とは、電解液における気泡の発生やセパレータに接着した電極シートの伸縮等によって、セパレータが電極から浮き上がることをいう。上記充放電試験の後、電池を分解し、セパレータを観察して評価したところ、膨れはみられなかった。

【0079】

(セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性の評価)

所定の寸法に打ち抜いた正極／多孔質フィルム／負極積層体に前記3官能ジイソシアネートを溶解させた電解液を含浸させた後、ガラス板の間に挟み、更に、電解液の揮発を抑えるためにフッ素樹脂シートで包み、その上に50gの錘を載せて、温度50℃の恒温室中に7日間投入して、上記正極／多孔質フィルム／負

極積層体の多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤中の反応性ポリマーを上記3官能ジイソシアネートと架橋反応させて、正負の電極を多孔質フィルム（即ち、電池におけるセパレータ）に接着させて、正極／多孔質フィルム／負極接合体を得た。

【0080】

このようにして得られた正極／多孔質フィルム／負極接合体を1cm幅に裁断した後、電解液中に常温で24時間浸漬した。この後、湿った常態にて正極／多孔質フィルム／負極接合体から電極を剥がしたときに抵抗があるときを○とし、既に電極が剥がれているときを×とした。

【0081】

（セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率の測定と評価）

セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性の評価のために調製したと同様に、正極／多孔質フィルム／負極接合体を得た。このようにして得られた正極／多孔質フィルム／負極接合体をガラス板に挟んだまま、150℃の乾燥機中に1時間投入した後、正極／多孔質フィルム／負極接合体からガラス板を取り外し、セパレータを正負の電極から剥がし、スキャナで読み込んで、最初に用いた多孔質フィルムの面積と比較して、面積熱収縮率を求めたところ、5%であった。結果をまとめて、表1に示す。

【0082】

実施例2

実施例1において、参考例1で調製した反応性ポリマーの溶液に代えて、参考例2で調製した反応性ポリマーの溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、ゲル分率69%の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率60%にて表裏両面に担持させたポリエチレン樹脂性多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表1に示す。

【0083】

実施例 3

実施例 1 で調製した架橋性接着剤の溶液を延伸ポリプロピレンフィルムからなる剥離性フィルム上に全面に均一に塗布し、50℃で1分間乾燥して、上記架橋性接着剤を全面に均一に塗布した剥離性フィルムを得た。

【0084】

次いで、直ちにこのフィルムの架橋性接着剤の塗布面をポリエチレン樹脂製多孔質膜の表裏面に貼り合わせて、上記架橋性接着剤を全面に均一にポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏面に転写した後、50℃の恒温器中に7日間投入し、架橋性接着剤中の反応性ポリマーを部分架橋させて、ゲル分率56%の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率100%にて表裏両面に担持させた多孔質フィルムを得た。

【0085】

この後、この部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0086】

実施例 4

参考例 1 で得た反応性ポリマーの溶液にその反応性ポリマー固形分100重量部当りに平均粒径12nmのケイ砂粉末5重量部を充填剤として加え、均一に分散させた。このように、充填剤を配合した反応性ポリマーの溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率61%の部分架橋接着剤を担持率50%にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0087】

実施例 5

実施例 1 において、参考例 1 で調製した反応性ポリマーの溶液に代えて、参考例 3 で調製した反応性ポリマーの溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 50 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0088】

実施例 6

参考例 3 で調製した反応性ポリマーの溶液 100 g に 3 官能イソシアネート 0.4 g を加えて、架橋性接着剤の溶液とした。以下、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏面にゲル分率 37 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを得、これを用いて、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0089】

実施例 7

参考例 3 で調製した反応性ポリマーの溶液 100 g に 3 官能イソシアネート 4.8 g を加えて、架橋性接着剤の溶液とした。以下、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏面にゲル分率 85 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを得、これを用いて、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様に

して、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表1に示す。

【0090】

実施例 8

実施例 1 において、参考例 1 で得た反応性ポリマーの溶液に代えて、参考例 4 で得た反応性ポリマーの溶液 100 g を用いると共に、これに 3 官能イソシアネートに代えて、N, N, N', N' - テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミンからなる 4 官能エポキシ化合物 0.4 g を加えて、架橋性接着剤の溶液を得た。

【0091】

以下、この架橋性接着剤の溶液を用いて、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 52 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表1に示す。

【0092】

実施例 9

実施例 1 において、参考例 1 で調製した反応性ポリマーの溶液に代えて、参考例 5 で調製した反応性ポリマーの溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 50 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表2に示す。

【0093】

実施例 10

ポリエステル接着剤（東洋紡績（株）製バイロン 200、水酸基価 6 mg KOH/g、ガラス転移温度 65℃）をトルエン／メチルエチルケトン混合溶剤に 25 重量％濃度に溶解させた後、得られた溶液 100 g に 3 官能イソシアネート 0.8 g を加えて、架橋性接着剤を調製した。以下、この架橋性接着剤を用いて、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 54％の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率 60％にて表裏両面に担持させたポリエチレン樹脂性多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。

【0094】

実施例 11

参考例 6 で得た反応性ポリマーの溶液 100 g にその反応性ポリマーの固形分 100 重量部当りに平均粒径 12 nm のケイ砂粉末を充填剤として 5 重量部を加え、均一に分散させ、更に、3 官能イソシアネート 0.3 重量部を配合して、架橋性接着剤の溶液を調製した。

【0095】

この架橋性接着剤の溶液をワイヤーバー（ワイヤー径 0.2 mm）を用いて剥離紙上に全面に塗布し、乾燥させた後、これを用いて、ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏両面に上記架橋性接着剤を転写した。この多孔質フィルムを温度 50℃ の恒温器中に 7 日間投入して、ゲル分率 42％の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率 100％にて担持させた多孔質フィルムを得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。

【0096】

実施例 12

実施例 11 において、架橋性接着剤の溶液を溝付きバーを用いてポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面に筋状に塗布し、乾燥させた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 42% の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率 50% にて表裏面に担持させた多孔質フィルムを得た。

【0097】

このようにして得られた部分架橋接着剤を担持させたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、負極／セパレータ／正極積層体を得、これを用いて、実施例 1 と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立てた。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。

【0098】

実施例 13

実施例 11 において、架橋性接着剤の溶液を溝付きバーを用いてポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面に筋状に塗布し、乾燥させた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 42% の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率 50% にて表裏面に担持させた多孔質フィルムを得た。他方、実施例 1 において、3 官能イソシアネートに代えて、ジフェニルメタンジイソシアネート 2 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電解液を調製した。

【0099】

上記部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムと上記電解液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組み立てた。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。

【0100】

実施例 14

参考例 7 で得た反応性ポリマー溶液にその固形分 100 重量部に対して、3 官能イソシアネート 1.0 重量部を加えて、架橋性接着剤の溶液を調製した。この

架橋性接着剤の溶液を延伸ポリプロピレン樹脂フィルムからなる剥離フィルム上に斑点状に塗布し、乾燥させた後、これをポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面に貼り合わせ、60℃の温度で加熱しながら加圧して圧着し、更に、温度50℃の恒温室中に7日間投入して、表裏の両面に剥離性延伸ポリプロピレンフィルムを有し、ゲル分率55%の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率60%にて表裏両面に担持させた多孔質フィルムを得た。

【0101】

上記部分架橋接着剤を担持させた多孔質フィルムから上記剥離性延伸ポリプロピレンフィルムを剥離した後、表面に前記正極シートを沿わせると共に、裏面に前記負極シートを沿わせた後、温度80℃、圧力5 kg/cm²で5分間加熱、加圧し、正負の電極シートを多孔質フィルムに圧着し、仮接着してなる負極/多孔質フィルム/正極積層体を得た。

【0102】

このようにして得られた負極/多孔質フィルム/正極積層体を用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立てた。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表2に示す。

【0103】

実施例15

3官能イソシアネート1重量部をアクリル変性フッ素樹脂ワニス（セントラル硝子（株）製セフラルコートFG730B、水酸基価8 mg KOH/g、重量平均分子量約20万、塗膜のガラス転移温度75℃）60重量部と共にトルエン20重量部に溶解させて、架橋性接着剤の溶液を調製した。

【0104】

ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面にそれぞれ筋状に上記架橋性接着剤の溶液を塗布した後、この多孔質フィルムを温度50℃の恒温室中に7日間投入して、ゲル分率40%の部分架橋接着剤をそれぞれ担持率60%にて表裏両面に担持させた多孔質フィルムを得た。

【0105】

このようにして得られた部分架橋接着剤を担持させたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムを用いて、実施例1と同様にして、負極／セパレータ／正極積層体を得、これを用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立てた。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表2に示す。

【0106】

実施例16

実施例1において、参考例3で調製した反応性ポリマーの溶液100gに3官能イソシアネート0.2gを加えて、架橋性接着剤の溶液とし、この架橋性接着剤の溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、ゲル分率17%の部分架橋接着剤をその表裏両面にそれぞれ担持率60%にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表2に示す。

【0107】

比較例1

実施例1において、参考例1で得た反応性ポリマーの溶液に3官能イソシアネートを加えることなく、そのままを接着剤の溶液として用いて、実施例1と同様にして、これをポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏面にそれぞれ担持率60%にて担持させた。この後、このようにして得た接着剤担持多孔質フィルムを用いて、実施例1と同様にして、負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極積層体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表3に示す。

【0108】

比較例 2

実施例 1 において、部分架橋接着剤担持多孔質フィルムに代えて、部分架橋接着剤を担持しないポリエチレン樹脂フィルムをそのまま用いた。即ち、ポリエチレン樹脂フィルムの表面に前記正極シートを沿わせると共に、裏面に上記負極シートを沿わせて、電極シートを仮接着しないままに、負極／多孔質フィルム／正極積層体とした。

【0109】

次いで、このような負極／多孔質フィルム／正極積層体を正負電極板を兼ねる 2016 サイズのコイン型電池用缶に仕込み、前記電解液をこのコイン型電池の缶内に注入した後、電池用缶を封口して、コイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 3 に示す。

【0110】

比較例 3

実施例 1 において、電解液に多官能イソシアネートを溶解させることなく、そのまま用いた以外は、実施例 1 と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 3 に示す。

【0111】

比較例 4

実施例 1 において、参考例 3 で調製した反応性ポリマーの溶液 100 g に 3 官能イソシアネート 0.02 g を加えて、架橋性接着剤の溶液とし、この架橋性接着剤の溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ゲル分率 3 % の部分架橋接着剤を担持率 60 % にて担持させた多孔質フィルムを得、これを用いて負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この電池について、実施例 1 と同様にして、放電負荷特性、電池の

膨れ性、セパレータ（多孔質フィルム）と電極との接着性、セパレータ（多孔質フィルム）の面積熱収縮率をそれぞれ評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 2 】

【表 1】

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
部分架橋接着剤担持フィルム								
反応性ポリマー ¹⁾ の Tg (°C)	48	42	48	50	34	34	34	36
接着剤の担持率 (%)	60	60	100	50	60	60	60	60
接着剤のゲル分率 (%)	56	69	56	61	50	37	85	52
反応性ポリマー中の多官能化合物 の量 ²⁾ (g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	4.8	0.4
電池								
放電負荷特性 (%)	93	94	90	91	93	91	92	93
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルムの熱収縮率 (%)	5	12	0	3	8	12	15	5
膨れ性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

1) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマーを示す。

2) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマー溶液 100 g 当りの多官能化合物の量 (g) を示す。

【0113】

【表 2】

	実 施 例							
	9	10	11	12	13 ³⁾	14	15	16
部分架橋接着剤担持フィルム								
反応性ポリマー ¹⁾ のTg (℃)	36	65	-13	-13	-13	5	75	34
接着剤の担持率 (%)	60	60	100	50	50	60	60	60
接着剤のゲル分率 (%)	50	54	42	42	42	55	40	17
反応性ポリマー中の多官能化合物 の量 ²⁾ (g)	0.8	0.8	0.3	0.3	0.3	1.0	1.0 ⁴⁾	0.2
電池								
放電負荷特性 (%)	91	90	91	95	92	93	90	92
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルムの熱収縮率 (%)	11	7	5	8	10	6	12	18
膨れ性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

1) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマーを示す。

2) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマー溶液 100 g 当りの多官能化合物の量 (g) を示す。

3) 多官能化合物としてジフェニルメタンジイソシアネートを溶解させた電解液を用いた。

4) アクリル変性フッ素樹脂ワニス 60 重量部とトルエン 20 重量部からなるポリマー溶液 80 g 当りの多官能化合物の量 (g) を示す。

【0114】

【表3】

	比較例			
	1	2	3 ⁵⁾	4
部分架橋接着剤担持フィルム				
反応性ポリマー ¹⁾ のTg(°C)	48	—	48	34
接着剤の担持率(%)	60	—	60	60
接着剤のゲル分率(%)	0	—	56	3
反応性ポリマー中の多官能化合物の量 ²⁾ (g)	0	—	0.8	0.02
電池				
放電負荷特性(%)	85	95	90	93
接着性	×	×	×	×
フィルムの熱収縮率(%)	57	60	26	58
膨れ性	あり	あり	あり	あり

1) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマーを示す。

2) 部分架橋接着剤の調製に用いた反応性ポリマー溶液100g当りの

多官能化合物の量(g)を示す。

5) 多官能化合物を含まない電解液を用いた。

【0115】

【発明の効果】

本発明による電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムは、分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを一部、架橋させてなる反応性ポリマーを部分架橋接着剤として基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。

【0116】

従って、このような多孔質フィルムに電極を沿わせ、好ましくは、加熱下に加

圧することによって、電極を容易に多孔質フィルムに仮接着させることができ、かくして、電池の製造において、電極と多孔質フィルム（セパレータ）とのずり移動のない電極／多孔質フィルム（セパレータ）積層体として用いることができ、効率よく電池を製造することができる。

【0117】

しかも、このような積層体を電池容器内に仕込み、電池容器内に電解液を注入しても、電極と多孔質フィルム（セパレータ）との仮接着は保持されており、しかも、部分架橋接着剤中の反応性ポリマーは、部分架橋されているので、電解液中での溶出が防止され、又は低減され、そして、電池の製造時には、部分架橋接着剤中の反応性ポリマーの更なる架橋によって、電極が多孔質フィルム（セパレータ）に密着性よく強固に且つ安定して接着された電極／セパレータ接合体を形成する。

【0118】

かくして、本発明に従って得られる電池においては、膨れが起こらず、異常短絡時の発熱による電池の温度上昇を抑えることができ、しかも、上記電極／セパレータ接合体において、多孔質フィルムからなるセパレータは、電池が高温下に置かれても、熱収縮率が小さいので、高温での電池の安全性に寄与することができる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 電池の製造に際しては、電極とセパレータとが仮接着された電極／セパレータ積層体として、電極とセパレータの相互のずり移動なく、電池を効率よく製造することができ、しかも、電池の製造後は、それ自体、高温下においても熱収縮率の小さいセパレータとして機能する、電池用セパレータのための部分架橋接着剤担持多孔質フィルムを提供する。更に、これを用いる有利な電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 分子内に官能基を有し、この官能基に対して反応性を有する多官能化合物と反応することによって架橋し得る反応性ポリマーを用意し、これに多官能化合物を反応させ、一部、架橋させてなる部分架橋接着剤を基材多孔質フィルムに担持させてなる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 7 0 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名

日東電工株式会社